



#4

35.C15413

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)	
Hiroiyuki SUZUKI	:	Examiner: Unassigned
Application No.: 09/873,999)	
	:	Group Art Unit: 1731
Filed: June 6, 2001)	
	:	
For: METHOD OF MANUFACTURING)	
OPTICAL ELEMENT	:	October 1, 2001

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

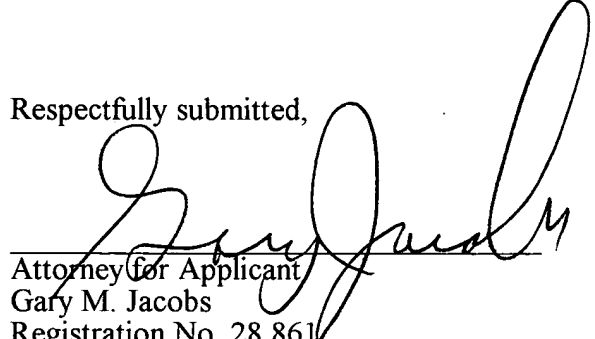
Applicant hereby claims priority under the International Convention and all rights to which he is entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese Priority Applications:

JAPAN	2000-172213	June 8, 2000
JAPAN	2001-170785	June 6, 2001
JAPAN	2000-172214	June 8, 2000

Certified copies of the priority documents are enclosed.

Applicant's undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010 All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicant
Gary M. Jacobs
Registration No. 28,861

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

GMJ/dc

DC_MAIN 72616 v 1

CF0 15413 US/0



本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

09/873,999
Hiroyuki Suzuki
June 6, 2001

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-172213

出 願 人

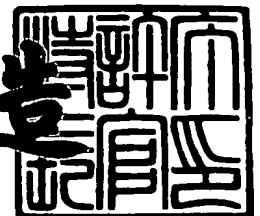
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2001年 6月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3057383

【書類名】 特許願

【整理番号】 4206023

【提出日】 平成12年 6月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 3/00
B08B 3/12

【発明の名称】 フッ化カルシウム単結晶基板からなるレンズの洗浄方法

【請求項の数】 8

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 鈴木 博幸

【特許出願人】
【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】
【識別番号】 100065385

【弁理士】
【氏名又は名称】 山下 穰平

【電話番号】 03-3431-1831

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010700

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703871

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】フッ化カルシウム単結晶基板からなるレンズの洗浄方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 CaF_2 単結晶基板から切り出したレンズの表面を所与の面形状に研磨し、前記表面上に保護膜を形成して、その後前記レンズを洗浄する CaF_2 単結晶基板からなるレンズの洗浄方法であって、

前記保護膜を前記レンズから剥離して前記レンズをアセトン中に浸漬する工程と、

前記レンズを前記アセトンから取り出し、前記表面をダイヤモンドパウダー含有紙で拭く工程と、

溶剤で前記表面を処理した後、前記レンズを UV/O_3 処理する工程と、

その後前記レンズを界面活性剤含有洗浄液中で超音波処理する工程と、

前記レンズを純水中で超音波処理した後、純水でリンスする工程と及び、

前記レンズを乾燥する工程とからなることを特徴とする前記洗浄方法。

【請求項 2】前記溶剤がエーテルである請求項 1 に記載の洗浄方法。

【請求項 3】前記界面活性剤が弱アルカリ性界面活性剤である請求項 1 に記載の洗浄方法。

【請求項 4】前記超音波処理を短時間に行う請求項 1 に記載の洗浄方法。

【請求項 5】前記リンスを短時間に行う請求項 1 に記載の洗浄方法。

【請求項 6】前記乾燥が温風乾燥である請求項 1 に記載の洗浄方法。

【請求項 7】前記レンズの表面粗さが RMS で評価して $0.5 \sim 0.55 \text{ nm}$ である請求項 1 に記載の洗浄方法。

【請求項 8】 193 nm の KrF エキシマレーザー光が前記レンズを透過する際のレンズ透過率が理論値になる請求項 1 に記載の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はレンズの洗浄方法に関する。詳しくは、本発明は、高機能が要求される用途に用いられるレンズ、特に高精度な光学素子として用いられるレンズ、さ

らに具体的には CaF_2 単結晶基板からなるレンズの水系洗浄液による洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、 CaF_2 、 MgF_2 等のフッ化物系結晶材料からなるレンズ等の光学素子は、その光学特性が極めて広範囲の波長帯にわたって良好な透過率をもつとともに、低分散性であることから、高級カメラレンズ、テレビジョンカメラレンズ等の高機能が要求される高精度なレンズとして用いられてきた。

【0003】

また CaF_2 、 MgF_2 等のフッ化物系結晶材料からなる光学素子は、エキシマレーザー等の短波長光でもその透過率が高いことから、短波長用の光学素子として使用することが検討され始めている。

【0004】

上記のような光学素子の洗浄においては、従来は洗浄槽に入れた洗浄液中にレンズを浸漬させて超音波洗浄法により洗浄した。

【0005】

このような洗浄槽を数槽設けておき、界面活性剤、純水等により洗浄した後、最終的にイソプロピルアルコール洗浄を行う場合は、洗浄槽が大きくなり、洗浄機本体も高価で巨大となり、さらに乾燥等で使用される溶剤も非常に多くなる。

【0006】

また環境保護という観点から言えば、溶剤使用量を削減していくか、さらに溶剤を使用しない洗浄方法が必要になってくる。

【0007】

このように従来の高精度なレンズの洗浄は、いわゆるWET法と呼ばれる方法で行われていたが、さらに短波長の紫外光を扱う光学素子のレンズ表面の汚染物質を除去するためには、WET法による洗浄のみでなくDRY洗浄も重要になってきた。

【0008】

すなわち、エキシマレーザーの波長領域ではレンズ表面の汚染物質によりレンズの透過率が低下してしまうが、特に汚染物質として有機物残渣と研磨工程での研磨剤残渣が、レンズの透過率低下をもたらすことが判ってきた。

【0009】

従来、 CaF_2 単結晶基板から切り出したレンズの洗浄においては、このようなWET法およびDRY法の組み合わせにより洗浄工程を設定していたが、使用するエキシマレーザーの短波長化に伴い、これらの洗浄方法のみでは十分な光学特性が得られない場合がでてきた。

【0010】

以上説明したように、従来一般的に行われてきた洗浄方法における問題点としては、エキシマレーザーの短波長化に伴い洗浄後の光学特性が不十分であることが指摘されている。すなわち洗浄後のレンズの透過率が理論値に達せず、レンズ表面に汚染物質が残ることが予想される。レンズの透過率劣化をもたらす劣化の要因としては以下の要因が挙げられる。

【0011】

- 1) 表面粗さに起因する散乱
- 2) 表面に残る有機物残渣による吸収
- 3) 表面に残る研磨剤等の無機パーティクルによる吸収
- 4) 表面加工変質層による吸収

【0012】

1) の表面粗さについては、検証実験の結果から表面粗さを5 nm（平均粗さRMS）程度以下に管理すれば、透過率に対する影響も非常に少ないことが判明した。

【0013】

2)、3)、4) については、これまでの洗浄方法で洗浄した場合、KrFエキシマレーザーでの波長帯、特に193 nmでの波長での透過率に影響が残ることが予想される。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

したがって本発明の課題は、従来の洗浄方法だけではKrFエキシマレーザー（193nm付近）のレンズの透過率が理論値に到達しないことを補うために新たな手法を導入して、洗浄後のレンズ表面の清浄度を理想状態までにする洗浄方法を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明においては、 CaF_2 単結晶基板から切り出したレンズの表面を所与の面形状に研磨し、前記表面上に保護膜を形成して、その後前記レンズを洗浄する CaF_2 単結晶基板からなるレンズの洗浄方法において、

前記保護膜を前記レンズから剥離して前記レンズをアセトン中に浸漬する工程と、

前記レンズを前記アセトンから取り出し、前記表面をダイヤモンドパウダー含有紙で拭く工程と、

溶剤で前記表面を処理した後、前記レンズを UV/O_3 処理する工程と、

その後前記レンズを界面活性剤含有洗浄液中で超音波処理する工程と、

前記レンズを純水中で超音波処理した後、純水でリンスする工程と及び、

前記レンズを乾燥する工程とからなる洗浄方法を採用することとしている。

【0016】

通常のレンズ加工工程においては、まずレンズ材料を用いて大まかなレンズ形を規定し、その後研磨により最終的な面形状、面粗さが決まる。それゆえ、レンズ加工工程での汚染物質は、加工工程に依るが、そのもの自体は研磨剤、異物等の無機物、および油、指紋、保護膜残渣等の有機物である。これらの汚染物質は、共有結合、静電力、ファンデルワールス力等によりレンズの各加工工程で発生する。また、研磨工程での加工により表面付近の微少領域に加工変質層ができることもある。この加工変質が短波長の吸収層になることも考えられる。

【0017】

次に、レンズの最終的な面形状、面粗さが決まった後、レンズの表面にレンズ透過率向上のための反射防止膜を形成する。そのため、レンズ加工が終了した後の最終洗浄は非常に重要になる。特に、紫外線領域で使用される、たとえばエキ

シマレーザー用のレンズでは理論値に近い透過率が要求されるため、レンズ加工後の最終洗浄がレンズの光学性能を左右してしまう。さらに、このような波長領域での透過率劣化を引き起こす要因として、これまで述べたように、有機物残渣、研磨剤残渣等の無機パーティクル、加工変質層等が関与していることが判ってきたので、レンズ表面の洗浄が重要な要因になってくる。

【 0 0 1 8 】

そこで、本発明においてはレンズ加工後の最終洗浄において洗浄効果を十分出すために、本発明のような洗浄工程を採用することとした。

【 0 0 1 9 】

基板表面に残っている、これらの有機物残渣、無機パーティクル、加工変質層の中で、まずアセトンに長時間浸漬することにより有機物残渣が除去される。さらにレンズ表面をダイヤモンドパウダー含有紙で拭き上げることにより、アセトン浸漬だけでは取れないレンズ表面に付着したものについても大部分が除去できる。そしてさらにUV/ O_3 処理することにより完全に有機物残渣が除去される。

【 0 0 2 0 】

その結果UV/ O_3 処理後の CaF_2 表面は完全に親水性を示すのである。 CaF_2 表面が親水性を示すようになったので、さらに CaF_2 表面を界面活性剤含有水系洗浄液中で超音波処理する。 CaF_2 は水によりわずかにエッチングされるが、さらに超音波処理を追加すると、エッチング作用が加速される。ただしその水系洗浄液が長時間 CaF_2 に接触すると、基板表面の粗さを劣化させることが分かっているので、表面粗さが劣化しない条件で行う。

【 0 0 2 1 】

このように水系洗浄液が CaF_2 表面をエッチングするので、この水系洗浄液での短時間超音波処理により無機パーティクル、加工変質層の除去が可能になる。

【 0 0 2 2 】

即ち、アセトンへの浸漬、及びダイヤモンドパウダー含有紙による拭き上げ、UV/ O_3 処理で、レンズ表面に付着する吸収層のうち有機物残渣を除去する。水系洗浄液中の超音波処理により、無機パーティクル、加工変質層を除去する。

【 0 0 2 3 】

これらの工程により理想状態に近い表面を得ることができるので、最終的に反射防止膜形成後のエキシマレーザー（193 nm）での透過率は理論値かまたは理論値に近いものが得られる。

【0024】

【実施例】

実施例 1

まずサンプルとしては、 CaF_2 単結晶基板から切り出したものを使用した。なお材料のグレードは内部吸収が0.2%以下のものとした。サンプルについては、 $\phi 30 \times 2 \text{ t}$ の両面を研磨した平行平板を使用した。これらの基板を使用して各処理条件による193 nmでの透過率を評価した。表面粗さはAFM測定装置で測定し、平均粗さはRMSで評価した。研磨はダイヤモンド研磨剤を使用して行った。

【0025】

CaF_2 基板は大気中に放置しておく、大気中の水分、 CO_2 、その他の不純物により表面が変質してしまうため、研磨後表面に保護膜を形成した。洗浄に備えてこの保護膜を剥離した。保護膜を剥離した後、アセトン中にレンズを2時間浸漬して引き上げた。ここで、ダイヤモンドパウダーを含有するクリント紙でレンズを拭きあげた。

【0026】

レンズ表面をスライドスターで観察しながら溶剤（エーテル）で仕上げた。その後、このレンズを UV/O_3 処理した。処理時間は5分間、光源との距離30 mm、照射強度 $12 \text{ mW}/\text{cm}^2$ であった。この状態で CaF_2 レンズは完全に親水性を示した。

【0027】

その後弱アルカリ性を示す界面活性剤（ネオクリーン、横浜樹脂製）1%希釈溶液で2分間超音波処理した。なお超音波パワーは1 KW、周波数は40 KHz（島田理化製）であった。

【0028】

さらに純水を使用して、前記界面活性剤と同一条件で超音波処理した後、純水

で 3 0 秒間リンス処理した後、レンズを温風乾燥して水分を除去した。

【 0 0 2 9 】

この条件で処理した基板の最終的な 1 9 3 n m の透過率は 2 0 % であった。この値は CaF_2 の理論透過率に等しく、理想的な清浄度が得られた。このサンプルの表面粗さは 0 . 5 n m (R M S) であった。この表面粗さは洗浄前の値と変化していない。すなわち、本発明による洗浄工程による表面粗さの劣化はなかった。

【 0 0 3 0 】

実施例 2

まずサンプルとしては、 CaF_2 単結晶基板から切り出したものを使用した。なお材料のグレードは内部吸収が 0 . 2 % 以下のものであった。

【 0 0 3 1 】

サンプルとしては、 $\phi 30 \times 2 \text{ t}$ の両面を研磨した平行平板を使用した。これらの基板を使用して各処理条件による 1 9 3 n m の透過率を評価した。表面粗さは A F M 測定装置で測定し、平均粗さは R M S で評価した。研磨はダイヤモンド研磨剤を使用して研磨をおこなった。実施例 1 と同様に保護膜を剥離した後、アセトン中にレンズを 1 時間浸漬して引き上げた。

【 0 0 3 2 】

ここで、ダイヤモンドパウダー含有するクリント紙でレンズを拭きあげた。レンズ表面をスライドスターで観察しながら溶剤（エーテル）で仕上げた。その後、このレンズを UV/O_3 処理した。

【 0 0 3 3 】

処理時間は 5 分間、光源との距離 3 0 m m 、照射強度 $12 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であった。

この状態で CaF_2 レンズは完全に親水性を示した。そのため弱アルカリ性を示し、界面活性剤（ネオクリン、横浜樹脂製）0 . 5 % 希釈溶液で 3 分間超音波処理することができた。なお超音波パワーは 1 K W 、周波数は 4 0 K H z （島田理化製）であった。

【 0 0 3 4 】

さらに純水を使用して、前記界面活性剤と同一条件で超音波処理した後、純水で30秒間リンス処理した後、レンズを温風乾燥して水分を除去した。この条件で処理した基板の最終的な193nmでの透過率は18%であった。この値はCaF₂の理論透過率にほぼ等しく、理想的な清浄度が得られた。このサンプルの表面粗さは0.55nm(RMS)であった。この条件で洗浄した場合も表面粗さが劣化することはなかった。

【0035】

【発明の効果】

以上説明したように本発明に係るCaF₂単結晶基板から切り出したレンズの洗浄方法を採用すれば、従来に比べてエキシマレーザー波長帯域での透過率特性が再現性良く、かつ理論透過率に近いものが得られることが確認できた。また溶剤であるアセトンの使用量は非常に少なく抑えられる効果がある。その結果、レンズ生産の歩留まり向上が期待でき、かつ安定的に生産することが可能になるので、コストの低減を計ることができる。さらに本発明は環境保護の観点からも有効な洗浄方法である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 レンズ表面の清浄度を理想状態までにする洗浄方法の提供。

【解決手段】 本洗浄方法は、 CaF_2 単結晶基板から切り出したレンズの表面を保護するための保護膜を剥離して前記レンズをアセトンに浸漬する工程と、前記浸漬後、前記レンズを前記アセトンから取り出し、前記表面をダイヤモンドパウダー含有紙で拭く工程と、溶剤で前記表面を処理した後、前記レンズをUV/ O_3 処理する工程と、その後前記レンズを界面活性剤含有洗浄液中で超音波処理する工程と、前記レンズを純水中で超音波処理した後、純水でリンスする工程と及び、前記レンズを乾燥する工程とから構成される。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社